

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09087457 A**

(43) Date of publication of application: **31.03.97**

(51) Int. Cl

C08L 33/04

C08F220/24

C08F220/28

C08F290/06

C08J 7/04

C08L 57/12

C09D 5/00

C09D 5/00

C09D133/04

(21) Application number: **08081597**

(71) Applicant: **MITSUBISHI CHEM CORP**

(22) Date of filing: **03.04.96**

(72) Inventor: **YAMAOKA HIROAKI
SANO SHIHO**

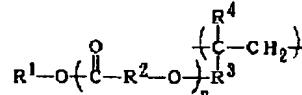
(30) Priority: **17.07.95 JP 07180337**

**(54) COPOLYMER AND COPOLYMER
COMPOSITION AND COATED MOLDED
PRODUCT**

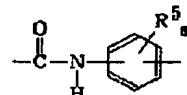
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a copolymer comprising specific repeating units, not only excellent in hydrophilicity but also good in compatibility with various kinds of binder resins, having high durability, and capable of being used for the production of films to impart the excellent hydrophilicity to the films.

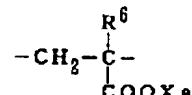
SOLUTION: This copolymer comprises repeating units of formula I [R¹ is a 1-20C alkyl, aralkyl; R² is an aliphatic hydrocarbon; R³ is a group of formula II, etc., (R⁵ is a 1-20C alkyl, H, a halogen; (m) is 1-4); R⁴ is H, methyl; (n) is 2-200], and repeating units of formulas III and IV (R⁶, R⁷ are each H, methyl; X_a is an anionic hydrophilic group-containing group; X_b is a 4-30C alkyl, a 4-20C perfluoroalkyl), wherein the weight ratio of formula I/(formula I + formula II) is 10:90 to 90:10, and the weight ratio of formula III/formula IV is 99.5:0.5 to 60:40, and has a number-average mol.wt. of 2000-100000 in terms of polystyrene measured by a GPC measuring method using tetrahydrofuran as a solvent.



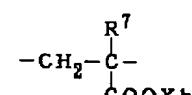
I



II



III



IV

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-87457

(43)公開日 平成9年(1997)3月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 33/04	L J A		C 08 L 33/04	L J A
C 08 F 220/24	MMT		C 08 F 220/24	MMT
220/28	MML		220/28	MML
290/06	MRT		290/06	MRT
C 08 J 7/04			C 08 J 7/04	T
		審査請求 未請求 請求項の数 3 OL (全 16 頁) 最終頁に統ぐ		

(21)出願番号 特願平8-81597

(22)出願日 平成8年(1996)4月3日

(31)優先権主張番号 特願平7-180337

(32)優先日 平7(1995)7月17日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 山岡 弘明

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(72)発明者 佐野 志穂

神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地

三菱化学株式会社横浜総合研究所内

(74)代理人 弁理士 曾我 道熙 (外6名)

(54)【発明の名称】 共重合体及び共重合体組成物並びに被覆成形物

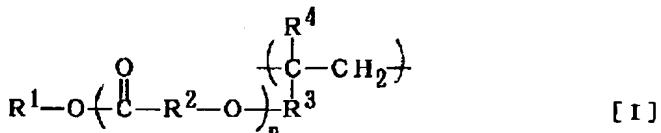
(57)【要約】

【課題】 樹脂製品、金属製品等に対して高いレベルの親水性を長期的に付与することができる共重合体及び共重合体組成物、さらに該組成物が表面に被覆された成形物を提供する。

【解決手段】 特定構造のポリエステルマクロモノマー[I]および2種類のビニル系单量体(例えばヒドロキシ(メタ)アクリレート及びアルキル基含有(メタ)アクリレート)[IIa]及び[IIb]を[I]と[IIa]+[IIb]の比率が重量比で10:90~90:10の範囲にあり、且つ[IIa]と[IIb]の比率が重量比で99.5:0.5~60:40の範囲で共重合体することにより得られ、そしてテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量が2000~100000である共重合体。該共重合体とバインダー樹脂との組成物。

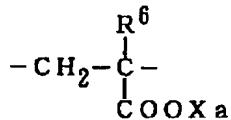
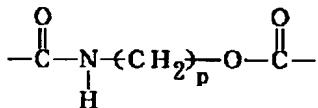
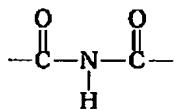
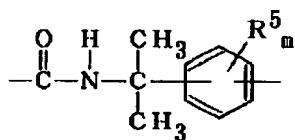
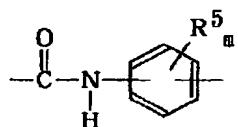
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 [I]、[IIa] および [IIb] で表される繰り返し単位から成り、[I] と [IIa] + [IIb] の比率が重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲にあり且つ [IIa] と [IIb] の比率が重量比 *



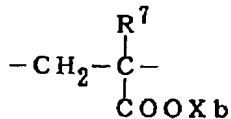
[式 [I] 中、R¹ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアラルキル基、R² は脂肪族炭化水素基、R⁴ は水素原子またはメチル基、n は 2 ~ 200 の整数を示し、R³ は下記に示されるいづれかの基を示し、

【化2】



[IIa]

【化4】



[IIb]

[式 [IIa] および [IIb] 中、R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ、水素原子またはメチル基を示し、Xa はノニオン性親水基含有基、Xb は炭素数 4 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 のペーフルオロアルキル基含有基を示す。]

【請求項2】 热可塑性樹脂、紫外線硬化型樹脂または熱硬化性樹脂 50 ~ 99.9 重量%および請求項1に記

* で 99.5 : 0.5 ~ 60 : 40 の範囲であり、そしてテトラヒドロフランを溶媒とする GPC 測定によるポリスチレン換算数平均分子量が 2000 ~ 100000 であることを特徴とする共重合体。

【化1】

※ (これらの基において、R⁵ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子、m は 1 ~ 4 の整数、p は 1 ~ 10 の整数を示す)、R³ 中の -CONH - 基は - (CO - R² - O -)_n の -O- と隣接してウレタン結合を形成する。]

【化3】

★ 載の共重合体 50 ~ 0.1 重量%を含有することを特徴とする共重合体組成物。

【請求項3】 請求項2に記載の共重合体組成物が表面に被覆された成形物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

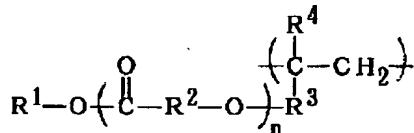
【発明の属する技術分野】 本発明は親水性を有する共重

合体、およびそれを含有する組成物に関するものであり、詳しくは該共重合体組成物を樹脂製品や、金属製品に塗布することにより、親水性を長期的に付与することができ、しかも、樹脂製品からのブリードアウトが少ない共重合体組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、樹脂基材や金属基材に親水性を付与する方法として、基材の表面に界面活性剤（親水性付与剤）を塗布する方法が知られている。かかる方法は、簡便で速効性を有するが、樹脂基材や金属基材の面が粘着性を帯びるという欠点があり、また、容易に親水性付与剤が剥離して耐久性に欠けるという問題がある。一方、長期にわたって安定した親水性を得る方法として、高分子量の親水性付与剤を用いる方法がある。しかしながら、従来の高分子量親水性付与剤は樹脂基材、金属基材への密着性が不十分であって、高いレベルの親水性を得る点でさらなる改良が望まれている。特開平4-161415号公報には、親水性基を有するグラフト重合体についての記載があるが、該重合体を用いる方法では親水性の性能が満足できるものではなく、また安定した親

*20



* 水性能が得られない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、樹脂製品、金属製品に対して高いレベルの親水性を長期的に付与することができる共重合体及び親水性共重合体組成物、さらには該組成物が表面に被覆された成形物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の第1は、10 下記一般式 [I]、[IIa] および [IIb] で表される繰り返し単位から成り [I] と [IIa] + [IIb] の比率が重量比で 10 : 90 ~ 90 : 10 の範囲にあり、且つ [IIa] と [IIb] の比率が重量比で 99.5 : 0.5 ~ 60 : 40 の範囲であり、そしてテトラヒドロフランを溶媒とする GPC 測定によるポリスチレン換算数平均分子量が 2000 ~ 100000 であることを特徴とする共重合体である。

【0005】

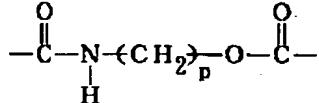
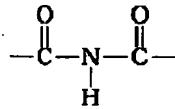
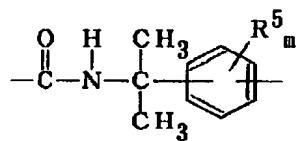
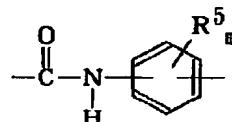
【化5】

[I]

【0006】 [式 [I] 中、R¹ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアラルキル基、R² は脂肪族炭化水素基、R⁴ は水素原子またはメチル基、n は 2 ~ 200 の整数を示し、R³ は下記に示されるいずれかの基を示し、

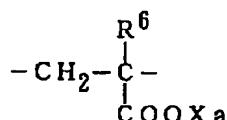
【0007】

【化6】



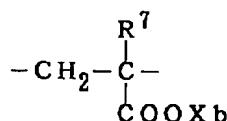
※ 【0008】 (これらの基において、R⁵ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子、m は 1 ~ 4 の整数、p は 1 ~ 10 の整数を示す)、R³ 中の -CONH- 基は - (CO-R²-O-) n の -O- と隣接してウレタン結合を形成する。】

【化7】



[II a]

【0010】



[II b]

【0011】 [式 [II a] および [II b] 中、 R⁶ 及び R⁷ はそれぞれ、水素原子またはメチル基を示し、 X_a はノニオン性親水基含有基、 X_b は炭素数 4 ~ 30 のアルキル基又は炭素数 4 ~ 20 のパーカルオロアルキル基含有基を示す。]

【0012】 本発明の第2は、熱可塑性樹脂、紫外線硬化型樹脂または熱硬化性樹脂 50 ~ 99.9 重量% および上記共重合体 50 ~ 0.1 重量% を含有することを特徴とする共重合体組成物である。本発明の第3は、上記共重合体組成物が表面に被覆された成形物である。

* 【0013】

【発明の実施の形態】

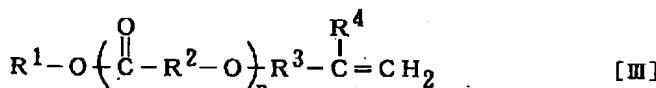
(1) 共重合体

(a) 共重合体を構成する単量体

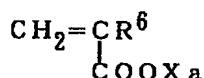
本発明の共重合体は、下記一般式 [III] で表されるポリエステルマクロモノマー、下記一般式 [IV a] および [IV b] で表されるビニル系単量体の共重合により構成されるものである。

【0014】

* 20 【化9】



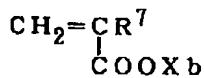
【0015】



【化10】

[IV a]

【0016】



【化11】

[IV b]

【0017】 [上記式中、 R¹ 、 R² 、 R³ 、 R⁴ 、 R⁶ 、 R⁷ 、 X_a 、 X_b 及び n は前記定義と同じ。]

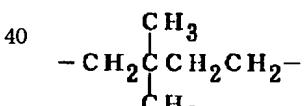
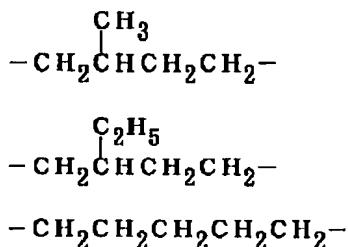
(i) ポリエステルマクロモノマー

上記一般式 [III] 中、 R¹ は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基またはアラルキル基であり、例えば、メチル基、エチル基、 n-ブチル基、 n-オクチル基、 2-エチルヘキシル基、ベンジル基、フェニルエチル基、メチルベンジル基等であり、 R² は脂肪族炭化水素基を示し、分岐または直鎖状の炭素数 3 ~ 8 の脂肪族炭化水素基が好ましく、具体的には下記に記載の脂肪族炭化水素基等が挙げられる。これらは、後述するラクトン化合物の開環重合によるポリエステルの脂肪族炭化水素基に相当する。

【0018】

【化12】

40

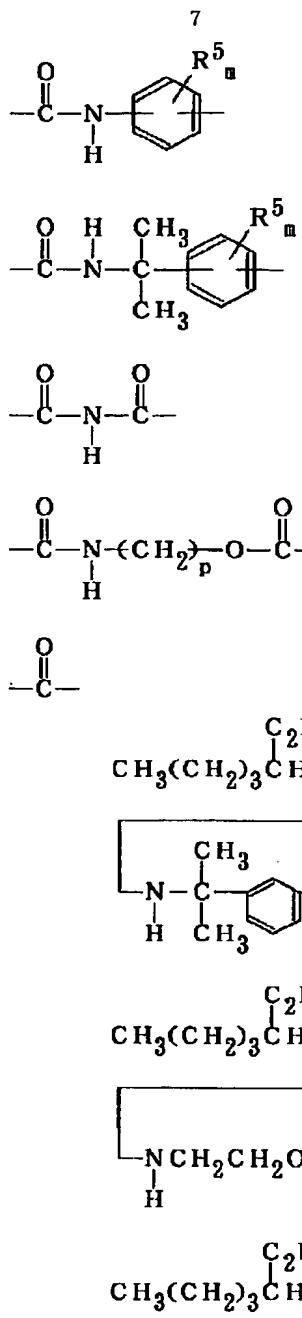


※ 【0019】 一般式 [III] 中、 R³ は下記に示されるいずれかの基を示し、

【0020】

【化13】

8



【0021】そしてこれらの基において、R⁶は、炭素数1～20のアルキル基、水素原子またはハロゲン原子、mは1～4の整数、pは1～10の整数を示す。そして、-CONH-基は、一般式【III】中の-CO-R²-O-部の-O-と隣接してウレタン結合を形成している。一般式【III】中、R⁴は水素原子またはメチル基であり、前記のR³が-CO-NH-基を有する基の場合は、R⁴としてはメチル基が好ましい。また、nは2～200の整数を示し、ポリエステル構造の重合度を表す。好ましいnは2～100、特に好ましいnは2～50である。特に好適なポリエステルマクロモノマーは次の通りである。

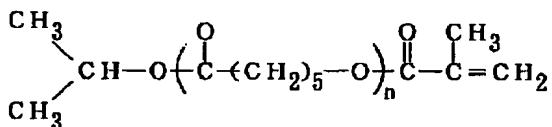
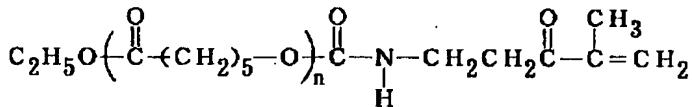
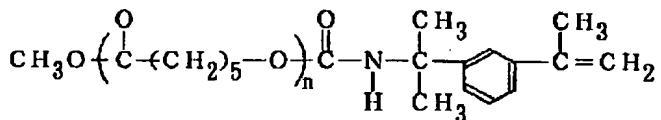
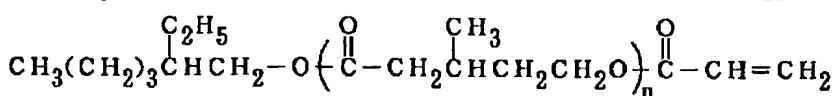
[0022]

【化 14】

[0023]

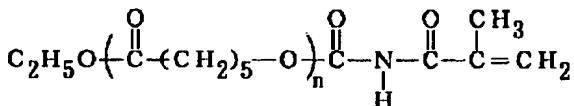
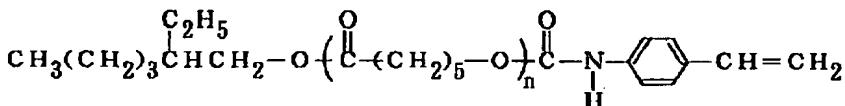
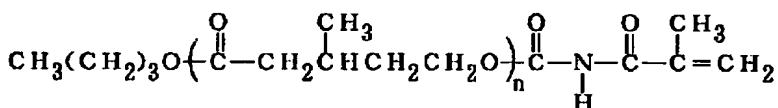
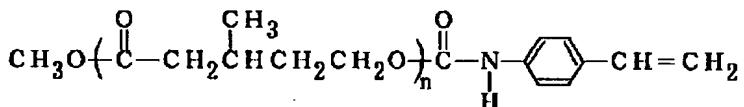
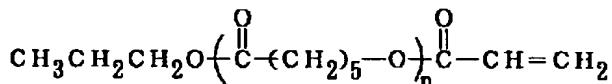
9

10



【0024】

【化16】



【0025】一般式 [III] で表されるポリエステルマークロモノマーは、例えば特開平4-161415号公報に記載の方法に従い、以下の2工程により製造することができる。

(第1工程) $\text{R}'-\text{OH}$ (R' は前記一般式 [I] の定義と同じ) で表されるアルコール化合物 (例えばメタノール、n-ブタノール、n-ヘキサノール、n-オクタノール、2-エチルヘキサノール等) を開始剤とし、下記 *

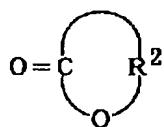
* の一般式 [V] で表されるラクトン化合物 (例えば ϵ -カプロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン、 β -エチル- δ -バレロラクトン等) を閉環重合して下記の一般式 [VI] で表されるポリエステルアルコールを得る (各一般式における R' は前記一般式 [I] の定義と同じであり、 n は2~200の整数である)。

【0026】

【化17】

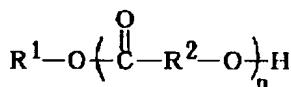
40

11



12

[V]

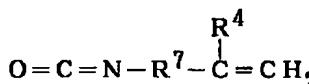


[VI]

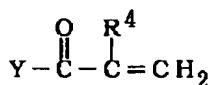
【0027】(第2工程)ついで、一般式 [VI] で表されるポリエステルアルコールと下記の一般式 [VII] で表される化合物または下記の一般式 [VIII] で表される * 化合物とを反応させる。

10 【0028】

【化18】



[VII]



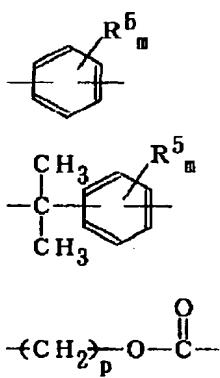
[VIII]

【0029】上記式中、R⁴は、前記一般式 [I] の定義と同じであり、R⁷は下記に示される何れかの基を示し、これらの基において、R⁶、m 及び p は、前記一般式 [I] の定義と同じであり、Y はハロゲン原子、炭素 ※

※数1～8のアルコキシ基またはフェノキシ基を示す。

20 【0030】

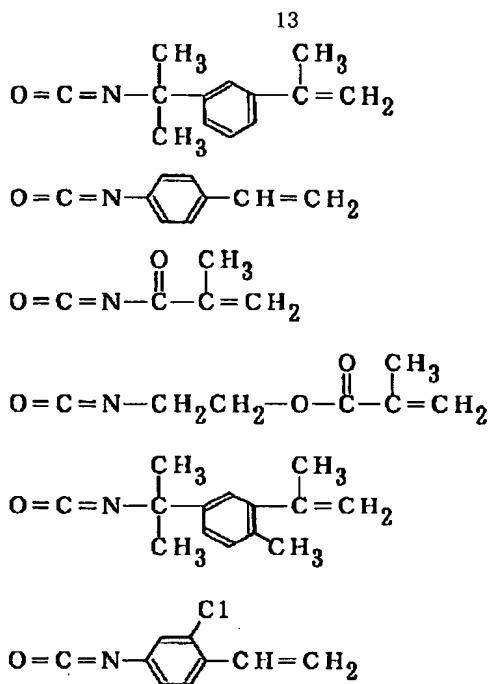
【化19】



【0031】一般式 [VII] で表される化合物の具体例としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0032】

【化20】

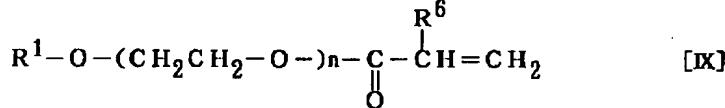
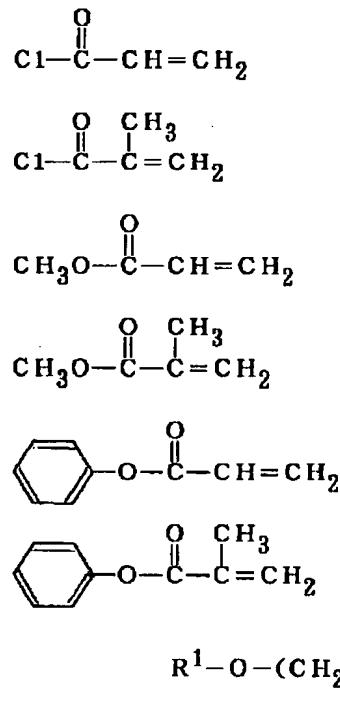


【0033】一般式 [VIII] で表される化合物の具体例 20
としては、例えば、下記の化合物が挙げられる。

【0034】

【化21】

*



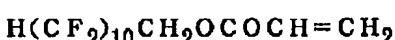
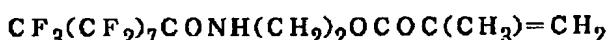
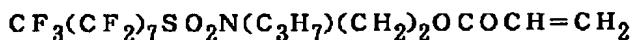
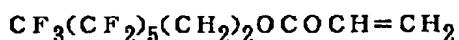
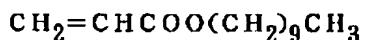
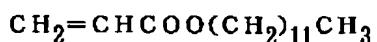
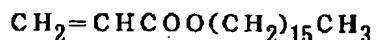
【0037】〔式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 20 のアルキル基、 R^6 は水素またはメチル基、 n は 1 ~ 200 の整数を示す。〕

(iii) 一般式 [IVb] で表されるビニル单量体
一般式 [IVb] 中、 R' は水素原子またはメチル基を示し、 X_b は炭素数 4 ~ 30、好ましくは 4 ~ 20 のアル

※キル基又は炭素数 4 ~ 20 のパーフルオロアルキル基含有基を示す。一般式 [IVb] で表されるビニル单量体は、従来公知のラジカル重合性单量体である。 X_b のアルキル基含有ビニル单量体としては、例えば、下記のアルキル基含有 (メタ) アクリレート等が挙げられる。

【0038】

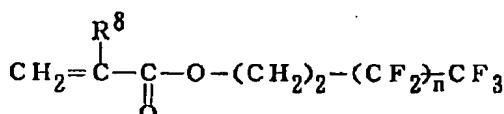
【化23】



【0041】本発明において、特に好ましいペーフルオアルキル基含有基ビニル系単量体は下記のペーフルオロ(メタ)アクリレートである。下記式中、nは5~10の整数を示す。

【0042】

【化25】



(式中、R⁸は水素原子またはメチル基を示す)

【0043】(b) 共重合体の製造

※本発明の共重合体は上記した一般式 [III] で表されるポリエステルマクロモノマーと一般式 [IVa] 及び [IVb] で表されるビニル系単量体をラジカル開始剤の存在下に共重合させることによって得られる。ポリエステルマクロモノマー [III] とビニル系単量体 [IVa] + [IVb] の比率が重量比で10:90~90:10の範囲、好ましくは10:90~70:30の範囲、より好ましくは10:90~50:50の範囲で共重合させられる。ビニル系単量体の比率が10未満の場合は、親水性の優れた共重合体が得られず、また、ビニル系単量体の比率が90を越える場合は、得られる共重合体のパインダー樹脂への親和性が悪くなる。

※50 【0044】[IVa] と [IVb] の比率は、重量比で9

9. 5 : 0. 5~60 : 40 の範囲で、好ましくは 9 9 : 1~70 : 30 の範囲、より好ましくは 99 : 1~80 : 20 の範囲で共重合させられる。[IVb] の比率が、0. 5 未満の場合、および、40 を越える場合は、親水性の優れた共重合体が得られない。本発明の共重合体においては、親水性に寄与するビニル系単量体 [IVa] と疎水性に寄与するビニル系単量体 [IVb] を併用することが重要であり、かかるビニル系単量体 [IVb] を使用したときに得られる共重合体の親水性が向上することは意外なことであった。

【0045】また、本発明の共重合体の分子量はテトラヒドロフランを溶媒とする GPC (ゲルパーミエイションクロマトグラフィ) によるポリスチレン換算数平均分子量が 2000~100000、好ましくは 3000~50000 である。共重合体の分子量が 2000 未満の場合は高分子量化したことによる利点が失われ、樹脂基材から共重合体がブリードアウトし易くなり親水性能が低下する。該分子量が 100000 を越える場合はバインダー樹脂との相溶性が低下するので好ましくない。

【0046】(2) 共重合体組成物

本発明の共重合体組成物は、上記の共重合体と、バインダー樹脂である熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、紫外線硬化型樹脂の中から選ばれる 1 種または 2 種以上を配合してなるものである。上記のバインダー樹脂の熱可塑性樹脂としては、溶媒に可溶ならば特に制限はなく、本発明の共重合体組成物を塗布する成形物の各種基材の種類に応じて適宜選択すればよい。熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリ塩化ビニル、ポリスチレン、ポリスチレンーアクリロニトリル共重合体、ポリエステル、ポリアミド、ポリアクリル酸エステル、ポリウレタン等が挙げられる。

【0047】塗膜性能として、より高い強度、耐薬品性などが要求される共重合体組成物の場合は、バインダー樹脂として熱硬化性樹脂の使用が効果的である。具体的には、ポリウレタン製造において一般に使用されるポリオール類に本発明の共重合体を混合し、更に、イソシアネート化合物を含む硬化剤と混合させた後、基材に塗布し、硬化、乾燥すれば、より耐磨耗性に優れた耐久性の高い塗膜を形成させることができる。この際、ポリウレタン製造においては一般に使用される溶媒および硬化触媒などの添加剤を使用してもよい。

【0048】また、塗膜性能として、速効性で高い硬度が要求される共重合体組成物の場合は、バインダー樹脂として紫外線硬化型樹脂の使用が効果的である。即ち、公知の紫外線硬化型樹脂組成物に本発明の共重合体を配合し、樹脂基材に塗布後、常法に従って紫外線で硬化させることにより、短時間で表面性のよい塗膜を形成させることができる。紫外線硬化型樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ブチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ビニルピロリドン等の单官能モ

ノマー、ポリウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート等の多官能オリゴマーが挙げられる。

【0049】本発明の共重合体組成物は、上記の各成分の含有量が、ポリエステルマクロモノマー [III] とビニル系単量体 [IVa] および [IVb] からなる共重合体 (A) 0. 1~50 重量%、好ましくは 0. 5~40 重量% およびバインダー樹脂 99. 9~50 重量%、好ましくは 99. 5~60 重量% (但し、各成分の合計量は 100 重量%) である。共重合体 (A) の含有量が 0. 1 重量% 未満の場合は十分な親水性が得られず、共重合体 (A) の含有量が 50 重量% を越える場合は塗膜形成能が劣り、割れ、シワを発生する。

【0050】(3) 共重合体により被覆された成形物
本発明の共重合体組成物を各種樹脂または金属を基材とする成形物の表面に塗布することにより共重合体組成物が被覆された成形物を製造することができる。本発明の共重合体組成物の塗膜は、共重合体 (A) 及びバインダー樹脂に対して共通の溶媒に共重合体組成物及びバインダー樹脂を溶解して各種基材に塗布した後、乾燥させることにより形成される。塗布法は、公知の方法、例えば、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンドルコート法、ディッピング法などを採用することができる。形成する塗膜の厚みは 0. 1~200 μm、好ましくは 0. 1~20 μm の範囲がよい。塗膜の厚みが 0. 1 μm 未満では親水性能が劣り、200 μm を越える場合は得られる性能に対してコスト高となるので好ましくない。

【0051】本発明において、樹脂基材としては、熱可塑性樹脂または、熱硬化性樹脂の各種の製品、例えば、フィルムやシート等が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、特に制限はなく、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリスチレンーアクリロニトリル共重合樹脂、ABS樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアクリル酸エステル樹脂、ポリウレタン樹脂などが挙げられる。ポリアミド樹脂としては、ナイロン 6、ナイロン 6-6、ナイロン 6-10、ナイロン 11、ナイロン 12 等が挙げられる。ポリエステル樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリカーボネート等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。金属基材としては、特に制限されるものではないが、例えば鉄、アルミニウム、亜鉛、銅等が挙げられる。

【0052】本発明の共重合体組成物は、種々のバインダー樹脂と高い相溶性を示すため、均一な塗膜を形成する。従って、かかる塗膜を形成した樹脂フィルム、樹脂シートまたは金属製品は堅牢であり、耐久性に優れる。

【0053】

【発明の効果】以上のようにして、本発明によって得ら

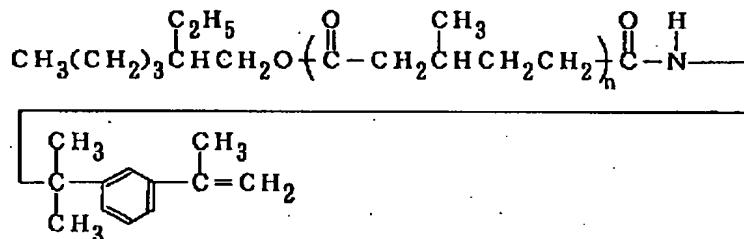
れる共重合体は、親水性に優れるばかりでなく、各種バインダー樹脂との相溶性が良いため、高い耐久性を有する。また、本発明の共重合体と各種バインダー樹脂よりなる樹脂組成物は、各種プラスチック材料、金属材料等の基材に塗布することにより、親水性、塗膜強度、密着性に優れた塗膜を容易に形成し、水拭きなどによてもその親水性が低下することがない。従って、各種フィルム製品、建材用塗料等など、親水性を必要とする製品に使用して、長期にわたって安定した親水性を付与できるため極めて重要である。

【0054】

【実施例】以下に示す実施例、参考例および比較例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0055】参考例A（ポリエステルアルコールの合成）

攪拌翼、滴下ロート及びガス導入口を備えたフラスコを乾燥窒素で十分置換した後、2-エチルヘキサノール5.7gと金属ナトリウム0.1gを仕込み、攪拌して金属ナトリウムを溶解させた。次に、フラスコを40℃のオイルバスに浸漬し、攪拌しながらβ-メタル-δ-バレロラクトン50gを滴下ロートより滴下した。1時間*



【0058】参考例C（ポリエステルアルコールの合成）

参考例Aにおいて、β-メタル-δ-バレロラクトンをε-カプロラクトンに変更した以外、参考例Aと同様の方法でポリエステルアルコールを得た。得られたポリエステルアルコールの水酸基価は、56.78KOHmg/g、酸価は、0.50KOHmg/gであった。

【0059】参考例D（ポリエステルマクロモノマーの合成）

攪拌翼、還流冷却器を備えた反応器に参考例Cで合成したポリエステルアルコール20.00g、m-イソプロペニル-α, α'-ジメチルベンジルイソシアナート4.11g、ジブチルスズジオクトエート（1重量%トルエン溶液）0.12gを仕込み、80℃に加温して9

時間反応を行い、カプロラクトンをベースとするマクロ

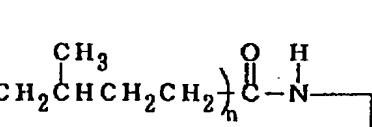
* 後、攪拌を停止し、フラスコの内容物を取り出し、精製したクロロホルム500mlに溶解した。得られた溶液を500mlの脱イオン水中に投入し、洗浄を行い、クロロホルム層を分液した。斯かる洗浄をもう一度繰り返した後、クロロホルム溶液から減圧下に溶媒を留去し、無色透明のポリエステルアルコールを得た。ポリエステルアルコールの水酸基価は、58.6KOHmg/g、酸価は、0.03KOHmg/gであった。

【0056】参考例B（ポリエステルマクロモノマーの合成）

攪拌翼、還流冷却器を備えた反応器に参考例Aで合成したポリエステルアルコール20.00g、m-イソプロペニル-α, α'-ジメチルベンジルイソシアナート4.25g、ジブチルスズジオクトエート（1重量%トルエン溶液）0.12gを仕込み、80℃に加温して9時間反応を行った。生成物のIRスペクトルとH-NMRの測定結果から、以下の構造のポリエステルマクロモノマーが得られたことを確認した。

【0057】

【化26】



時間反応を行い、カプロラクトンをベースとするマクロ

モノマーを合成した。

【0060】参考例E（バインダー樹脂の合成）

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコにメタクリル酸メチル200g、メタクリル酸ブチル200g、アゾビスイソブロニトリル6.1g及びテトラヒドロフラン1223gを仕込み、窒素気流下、65℃で7時間重合した。重合後、溶媒をエバボレータで除去し、更に65℃で減圧乾燥した。収率はほぼ100%であった。親水性の評価は、オリエンテック社のDCA-20を用いて、ウィルヘルミー（Wilhelmy）法による23℃における後退接触角の値を測定した。

【0061】【実施例1】

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー 11.03g

ポリエチレングリコールメタクリレート 20.7g

（日本油脂（株）製 MAE 400）

4-ヒドロキシブチルアクリレート 5.07g

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート 3.25g

（大阪有機化学工業（株）製 ビスコート17F）

t-ブチルパーオキシソプロピルカーボネート 1.3g

21

テルピノレン
メチルイソブチルケトン

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(イ)を析出させ乾燥した。収率は88%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8900であった。生成物(イ)(高分子量親水剤)を1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソ*

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	5.04 g
ポリエチレングリコールメタクリレート	26.86 g
(共栄社化学(株)製 O41MA)	
4-ヒドロキシブチルアクリレート	1.89 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート	2.97 g
(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.6 g
テルピノレン	0.46 g
メチルイソブチルケトン	9.3.5 g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ロ)を析出させ乾燥した。収率は90%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は9500であった。生成物(ロ)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブ※

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	12.49 g
ポリエチレングリコールメタクリレート	23.40 g
(日本油脂(株)製 MAE400)	
4-ヒドロキシブチルアクリレート	6.53 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート	1.06 g
(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	1.47 g
テルピノレン	1.14 g
メチルイソブチルケトン	101.3 g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ハ)を析出させ乾燥した。収率は89%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8900であった。生成物(ハ)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブ★

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	11.59 g
ポリエチレングリコールメタクリレート	21.85 g
(日本油脂(株)製 MAE400)	
4-ヒドロキシブチルアクリレート	5.36 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート	3.45 g
(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	

*ブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルム(16mm×50mm×0.2mm)を浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は0度であり、この値は40℃の温水にて300時間浸漬後も変化がなかった。

【0062】[実施例2]

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、	
参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	5.04 g
ポリエチレングリコールメタクリレート	26.86 g
(共栄社化学(株)製 O41MA)	
4-ヒドロキシブチルアクリレート	1.89 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート	2.97 g
(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.6 g
テルピノレン	0.46 g
メチルイソブチルケトン	9.3.5 g

※ブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルムを浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は10度であり、40℃の温水にて300時間浸漬後は、0度であった。

【0063】[実施例3]

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、	
参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	12.49 g
ポリエチレングリコールメタクリレート	23.40 g
(日本油脂(株)製 MAE400)	
4-ヒドロキシブチルアクリレート	6.53 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート	1.06 g
(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	1.47 g
テルピノレン	1.14 g
メチルイソブチルケトン	101.3 g

★ブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルムを浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は25度であり、40℃の温水にて300時間浸漬後は、15度であった。

【0064】[実施例4]

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、	
参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	11.59 g
ポリエチレングリコールメタクリレート	21.85 g
(日本油脂(株)製 MAE400)	
4-ヒドロキシブチルアクリレート	5.36 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート	3.45 g
(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	

23

t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.34 g
テルピノレン	0.27 g 及び
メチルイソブチルケトン	98.4 g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ニ)を析出させ乾燥した。収率は87%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は15500であった。生成物(ニ)(高分子量親水剤)を1g、参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルムを浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は16度であった。この値は40℃の温水にて300時間浸漬後も変化がなかった。

【0065】[実施例5]

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Dで合成したポリエステルマクロモノマー	5.04 g
ポリエチレングリコールメタクリレート (共栄社化学(株)製 O41MA)	26.86 g
4-ヒドロキシブチルアクリレート	1.89 g
ヘプタデカフルオロデシルアクリレート (大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)	2.97 g
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.6 g
テルピノレン	0.46 g 及び
メチルイソブチルケトン	93.5 g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ホ)を析出させ乾燥した。収率は91%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は9100であった。生成物(ホ)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルムを浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は10度であり、40℃の温水にて300時間浸漬後は、0度であった。

【0066】[実施例6]

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	12.42 g
ポリエチレングリコールメタクリレート (日本油脂(株)製 MAE400)	23.3 g
4-ヒドロキシブチルアクリレート	5.26 g
ステアリルアクリレート	3.25 g
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	1.46 g
テルピノレン	1.13 g 及び
メチルイソブチルケトン	103.5 g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ヘ)を析出させ乾燥した。収率は89%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は9100であった。生成物(ヘ)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルムを浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は0度であり、この値は40℃の温水にて300時間浸漬後も変化がなかった。

【0067】[比較例1]

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー	12.81 g
ポリエチレングリコールメタクリレート (日本油脂(株)製 MAE400)	24.08 g
4-ヒドロキシブチルアクリレート	6.99 g
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	1.51 g
テルピノレン	1.17 g 及び

25

メチルイソブチルケトン

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ト)を析出させ乾燥した。収率は85%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8700であった。生成物(ト)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(ト)を析出させ乾燥した。収率は85%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8700であった。生成物(ト)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

ポリエチレングリコールメタクリレート 23.67g

(日本油脂(株)製 MAE 400)

t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 0.67g

テルピノレン 0.51g及び

メチルイソブチルケトン 101.3g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(チ)を析出させ乾燥した。収率は84%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8700であった。生成物(ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体(チ))1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン50gに溶解して溶液を調整した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(チ)を析出させ乾燥した。収率は84%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8700であった。生成物(ポリエチレングリコールメタクリレート共重合体(チ))1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン50gに溶解して溶液を調整した。

攪拌翼、還流冷却器、ガス導入口を備えたフラスコに、

参考例Bで合成したポリエステルマクロモノマー 11.03g

ポリエチレングリコールメタクリレート 11.5g

(日本油脂(株)製 MAE 400)

4-ヒドロキシブチルアクリレート 3.5g

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート 15.0g

(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)

t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 1.3g

テルピノレン 1.0g及び

メチルイソブチルケトン 93.5g

を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(リ)を析出させ乾燥した。収率は88%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8700であった。生成物(リ)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液を仕込み、窒素気流下で、110℃で8時間重合した。

重合後、反応液をヘキサン中に投入し、生成物(リ)を析出させ乾燥した。収率は88%であった。ここで得られた共重合体のテトラヒドロフランを溶媒とするGPC測定によるポリスチレン換算数平均分子量は8700であった。生成物(リ)(高分子量親水剤)1gおよび参考例Eで得られたバインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン80gに溶解して溶液を調整した。

メチルイソブチルケトン

26

102.4g

* チルケトン80gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルフィルムを浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は23度であったが、サンプル間のバラツキが大きかった。40℃の温水にて300時間浸漬後の値は50度であった。

【0068】[比較例2]

メチルイソブチルケトン 23.67g

ポリエチレングリコールメタクリレート 0.67g

(日本油脂(株)製 MAE 400)

t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 0.51g及び

メチルイソブチルケトン 101.3g

* バインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン50gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルシート(三菱化学社製)を浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。

この塗膜の後退接触角は18度であったが、40℃の温水にて90時間浸漬後は、38度であった。

【0069】[比較例3]

メチルイソブチルケトン 11.03g

ポリエチレングリコールメタクリレート 11.5g

(日本油脂(株)製 MAE 400)

4-ヒドロキシブチルアクリレート 3.5g

ヘプタデカフルオロデシルアクリレート 15.0g

(大阪有機化学工業(株)製 ビスコート17F)

t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート 1.3g

テルピノレン 1.0g及び

メチルイソブチルケトン 93.5g

* バインダー樹脂20gをメチルイソブチルケトン50gに溶解して溶液を調整した。この溶液にポリエチレンテレフタルシート(三菱化学社製)を浸漬し、引上げた後、70℃で2時間乾燥して厚さ8μmの塗膜を形成した。この塗膜の後退接触角は70度であった。

【0070】上記実施例および比較例において使用されたモノマー類の比率を下表に示す。

【0071】

【表1】

表1

	(I)	(II a)		(II b)	
	ポリエステル マクロマー (重量%)	ポリエチレン グリコールメタ クリレート (重量%)	4-ヒドロキシ ブチルアクリ レート (重量%)	ヘプタデカフル オロデシルアクリ レート (重量%)	ステアリル アクリレート (重量%)
実施例1	27.5	51.7	12.7	8.1	—
実施例2	13.7	73.1	5.1	8.1	—
実施例3	28.8	53.8	15.0	2.4	—
実施例4	27.4	51.7	12.7	8.2	—
実施例5	13.7	73.1	5.1	8.1	—
実施例6	28.1	52.7	11.9	—	7.3
比較例1	29.2	54.9	15.9	—	—
比較例2	—	100	—	—	—
比較例3	26.9	28.0	8.5	36.6	—

【手続補正書】

【提出日】平成8年6月28日

* 【補正内容】

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

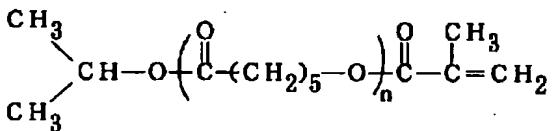
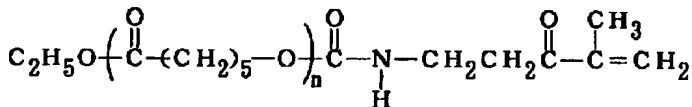
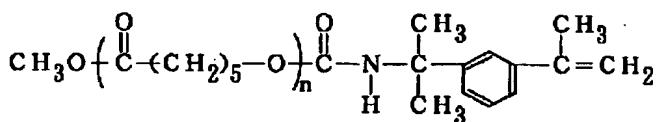
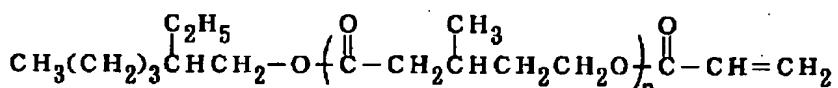
【0023】

【補正対象項目名】0023

【化15】

【補正方法】変更

*



【手続補正2】

※ 【補正内容】

【補正対象書類名】明細書

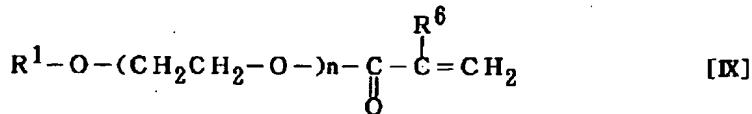
【0036】

【補正対象項目名】0036

【化22】

【補正方法】変更

※



【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

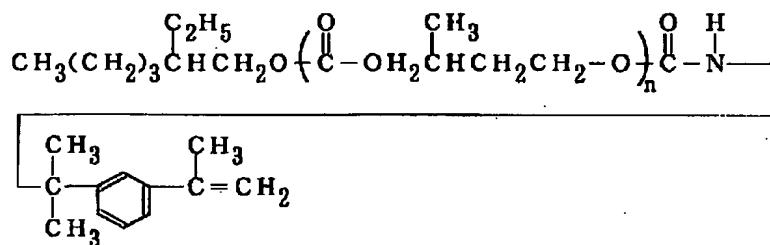
【補正対象項目名】0057

【補正方法】変更

【補正内容】

【0057】

【化26】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 57/12			C 0 8 L 57/12	
C 0 9 D 5/00	P P G P S D		C 0 9 D 5/00	P P G P S D
133/04	P G E		133/04	P G E